

URSZULA SZALAJKO

Katedra Technologii Nafty i Paliw Płynnych

WPLYW RAFINACJI SELEKTYWNYMI ROZPUSZCZALNIKAMI
NA ZDOLNOŚĆ UTLENIANIA EKSTRAKTÓW KARBAMIDOWYCH
Z FRAKCJI NAFTOWYCH

Ekstrakty karbamidowe otrzymywane z frakcji naftowych w procesie odparafinowania stanowią koncentraty węglowodorów n-parafinowych z pewną domieszką węglowodorów o innej strukturze, których ilość jest zależna od sposobu przeprowadzania ekstrakcyjnej krystalizacji oraz sposobu rafinacji produktu. Spośród składników domieszek szczególnie ujemny wpływ na przebieg utleniania alkanów przejawiają węglowodory aromatyczne oraz związki cykliczne, zawierające siarkę. Stosowane dotychczas metody przygotowania ekstraktów karbamidowych o dostatecznym stopniu czystości, umożliwiającym wykorzystanie ich jako surowca do utlenienia na różnego rodzaju związki tlenowe polegają na dokładnym przemywaniu adduktu n-alkanów z karbamidem znaczną ilością rozpuszczalnika, częściej jednak na zastosowaniu rafinacji surowych alkanów za pomocą kwasu siarkowego lub oleum, względnie adsorpcji na żelu krzemionkowym.

Podjęte badania miały na celu stwierdzenie przydatności rozpuszczalników selektywnych o różnym charakterze chemicznym i różnym stopniu polarności do ekstrakcji z surowych ekstraktów karbamidowych najaktywniejszych inhibitorów reakcji utlenienia alkanów oraz porównanie efektywności ich działania w tym kierunku.

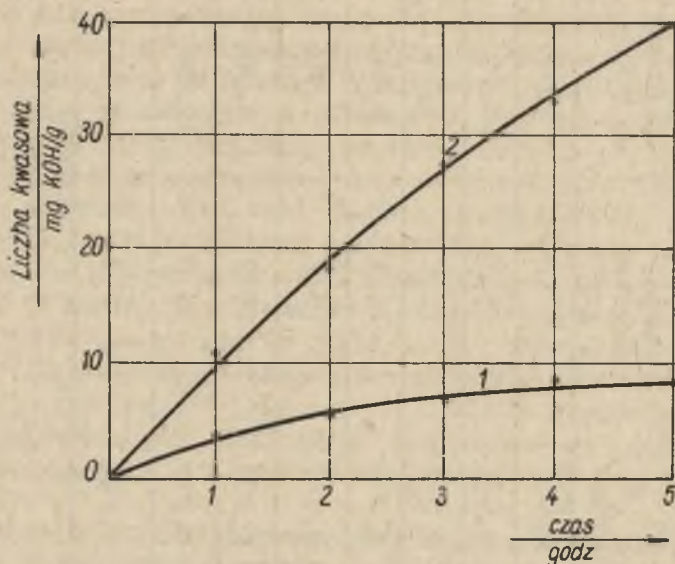
Surowiec do badań stanowiły ekstrakty karbamidowe o granicach temperatur wrzenia 250-345°C, otrzymane w procesie odparafinowania oleju napędowego z ropy naftowej ukraińskiej na aparaturze 1/2-technicznej. Ekstrakcją rozpuszczalnikami selektywnymi prowadzono w temperaturze po-

kojowej, wytrząsając surowe alkany z 3-krotną objętością rozpuszczalnika, dozowanego w 3 porcjach. Po oddzieleniu warstw usuwano z warstwy węglowodorowej resztki rozpuszczalnika przez wielokrotne przemycie wodą. Następnie suszono produkt nad bezwodnym siarczanem sodowym. Stopień oczyszczania określano na podstawie wartości punktów anilinowych oraz zawartości związków siarki w alkanach rafinowanych w porównaniu z odpowiednimi wartościami dla surowych alkanów. Ekstrakt karbamidowy surowy, jak też próby rafinowane 7 różnymi rozpuszczalnikami poddano utlenieniu w aparaturze laboratoryjnej, w układzie zamkniętym. Utlenianie prowadzono za pomocą tlenu, w temperaturze 130°C, w ciągu 10 godzin, w obecności nadtlenu benzoilu (0,01%/wag.) jako inicjatora oraz stearynianu kobaltu (0,01% wag.) jako katalizatora. Stopień przereagowania utlenianych ekstraktów określano na podstawie ilości zużytego tlenu oraz liczb kwasowych oksydatu (tabl.).

Porównanie kinetyki powstawania kwaśnych produktów w procesie utleniania ekstraktów karbamidowych nierafinowanych i ekstraktów rafinowanych dwumetyloformamidem, jako najbardziej efektywnym spośród badanych poprzednio rozpuszczalników, przeprowadzono oznaczając liczby kwasowe prób oksydatu, pobieranych w trakcie utleniania. Proces prowadzono w aparaturze przepływowej, za pomocą powietrza (szybkość przepływu powietrza: 0,4 l/min), w temperaturze 130°C, w ciągu 5 godzin, w obecności naftenianu manganu (0,03% wag.) jako katalizatora. Wyniki przedstawiono graficznie (rys.).

Utlenianie ekstraktów karbamidowych rafinowanych selektywnymi rozpuszczalnikami

Ip.	Rozpuszczalnik użyty do rafinacji	Właściwości ekstraktów		Stopień przereagowania surowca % wag.	Liczba kwasowa oksydatu mg KOH/g
		Punkt anilinowy °C	Zawartość S % wag.		
1	Glikol etylenowy	93,0	0,041	12,8	5,19
2	Glikol dwuetylenowy	93,5	0,027	12,1	6,08
3	Węglan propylenowy	95,0	0,012	13,2	6,14
4	Metyloformamid	94,5	0,016	14,4	6,84
5	2,5-Dwuhydrotiofenosulfotlenek (Sulfolan)	95,0	0,013	15,7	7,86
6	Sulfotlenek dwumetylowy	95,0	0,000	18,9	8,26
7	Dwumetyloformamid	96,5	0,013	35,0	21,64
8	Ekstrakt karbamidowy nierafinowany	92,7	0,044	9,9	4,55



Zmiana liczb kwasowych oksydatu w czasie utleniania ekstraktów karbamidowych

1 - ekstrakt karbamidowy surowy, 2 - ekstrakt karbamidowy rafinowany dwumetyloformamidem

Wnioski

Zastosowanie rafinacji ciekłych ekstraktów karbamidowych rozpuszczalnikami selektywnymi okazało się bardzo korzystne dla uzyskania surowca alkanowego o dostatecznym stopniu czystości dla procesu utleniania. Najlepsze efekty pod względem zdolności ekstrahowania węglowodorów aromatycznych (wartości punktów anilinowych) oraz związków siarki (zawartość S) wykazał dwumetyloformamid (znacznym wzrostem szybkości utleniania - tabl., rys.). Spośród badanych rozpuszczalników działają również efektywnie, choć znacznie słabiej, niż dwumetyloformamid, sulfotlenek dwumetylowy oraz sulfolan. Zdolności ekstrahowania inhibitorów utleniania przez pozostałe rozpuszczalniki elektryczne są znacznie mniejsze, wobec czego zastosowanie ich

przy stosunkowo małej ilości stopni ekstrakcji nie daje zadowalających rezultatów.

Zastosowanie ekstrakcji rozpuszczalnikami selektywnymi przy przygotowywaniu surowca alkanowego dla procesu utleniania wpływa również na podwyższenie jakości otrzymanych produktów, zwłaszcza kwasów tłuszczowych, głównie przez znaczne zmniejszenie zawartości w tych ostatecznych niepożądanych oksy kwasów, których powstawanie w procesie utlenienia jest uwarunkowane obecnością w surowcu związków cyklicznych.

Dodatkową korzyścią zastosowania wymienionych rozpuszczalników selektywnych jest łatwość usunięcia z rafinatu ich resztek przez wymycie wodą oraz możliwość odzyskania wyekstrahowanych związków aromatycznych, które z kolei mogą znaleźć również zastosowanie do dalszej przeróbki chemicznej.

Wyniki przeprowadzonych prób oraz fakt, że ekstrakcja rozpuszczalnikami wykazuje wiele zalet w porównaniu z metodami rafinacji kwasowej i adsorpcyjnej, wskazują na celowość stosowania dwumetyloformamidu do oczyszczania ekstraktów karbamidowych wyodrębnionych z średnich frakcji naftowych dla otrzymania ciekłego surowca parafinowego nadającego się do syntez tlenowych pochodnych węglowodorów.